

遷移金属合金の結晶磁気異方性に関する電子論的研究

著者	小田 洋平
号	57
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4785号
URL	http://hdl.handle.net/10097/61957

氏 名	こた ようへい 小田 洋平
授 与 学 位	博士（工学）
学 位 授 与 年 月 日	平成25年3月27日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）応用物理学専攻
学 位 論 文 題 目	遷移金属合金の結晶磁気異方性に関する電子論的研究
指 導 教 員	東北大学教授 佐久間 昭正
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 佐久間 昭正 東北大学教授 安藤 康夫 東北大学教授 北上 修 東北大学准教授 大兼 幹彦

論 文 内 容 要 旨

1. Introduction

第1章では、本論文の背景として、結晶磁気異方性の現象論、ハード磁性材料に対する産業的要請、既存・新規材料の結晶磁気異方性に関する先行研究を紹介した後、研究の目的について述べた。

近年の希少元素価格の高騰を背景に、希土類元素や貴金属元素を含まない新しいハード材料の創出が切望されている。例えば $L1_0$ 型の結晶構造を有する FePt, CoPt, FePd などの遷移金属合金は代表的な高磁気異方性材料であるが、Pt や Pd は典型的な希少金属である。よって、その代替材料の開発が元素戦略の点から強く要請されており、希少元素を含まない正方晶 Fe-Co 合金、 $L1_0$ 型 MnAl 合金や $L1_0$ 型 FeNi 合金が注目されている。一方、物性物理の分野では、遷移金属の結晶磁気異方性を統一的に説明できる理論は未だ確立されておらず、その発現機構が十分に理解されているとは言い難い。この現状は、将来的に既存材料のさらなる性能向上のための指針や希少元素フリーを実現する新規材料を開発するための設計指針が立てられないという問題を引き起こす恐れがある。そこで、本研究では遷移金属合金の結晶磁気異方性を電子論の立場から統一的に説明できる理論の枠組みと実際の定量評価手法を確立し、その発現機構や結晶の乱れの影響を明らかにすることを目的とした。

2. Microscopic description of magnetocrystalline anisotropy in transition metals

第2章では、遷移金属の結晶磁気異方性について、スピン軌道相互作用に関する二次摂動の範囲で、結晶磁気異方性エネルギーの微視的な表式を導出した。

結晶磁気異方性の起源の一つとしてスピン軌道相互作用があるが、遷移金属では結晶内を遍歴する電子のスピン軌道相互作用は電子間クーロン相互作用よりも十分に小さく、さらに、クーロン相互作用よりも結晶場の影響の方が大きい。したがって、遷移金属の結晶磁気異方性を記述するためには、スピン軌道相互作用を考慮しない一体近似によるバンド理論を基に、スピン軌道相互作用を摂動として扱うアプローチが一般的である。このアプローチに基づいて、スピン軌道相互作用に関する二次摂動から結晶磁気異方性エネルギー ΔE の表式を求めると

$$\Delta E = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{n\sigma}^{\text{occ}} \sum_{n'\sigma'}^{\text{unocc}} \sum_{\{\mathbf{R}\}} \sum_{\{\mathbf{L}\}} \frac{\xi_{\mathbf{R}\ell} \xi_{\mathbf{R}'\ell'}}{4} \cdot \frac{\rho_{\mathbf{R}'\mathbf{L}''', \mathbf{R}\mathbf{L}}^{kn\sigma} \rho_{\mathbf{R}\mathbf{L}', \mathbf{R}'\mathbf{L}''}^{kn'\sigma'}}{\varepsilon_{kn'\sigma'} - \varepsilon_{kn\sigma}} \cdot (-1)^{\sigma+\sigma'} [\langle L|\ell_z|L'\rangle \langle L''|\ell_z|L''' \rangle - \langle L|\ell_x|L'\rangle \langle L''|\ell_x|L''' \rangle] \quad (1)$$

となる。ただし、 \mathbf{k} , n は波数ベクトル, バンド指数であり, \mathbf{R} , $L = (\ell, m)$, σ はサイト, 軌道, スピン成分に関する添字である。 $\xi_{\mathbf{R}\ell}$, $\varepsilon_{kn\sigma}$ はスピン軌道結合定数, 非摂動状態の固有エネルギー, $\rho_{\mathbf{R}\mathbf{L}, \mathbf{R}'\mathbf{L}'}^{kn\sigma}$ は非摂動状態の固有状態を原子軌道関数の重ね合わせで表す際の展開係数の積である。また, 和に対する制限 occ , unocc はフェルミ準位より下の占有状態, 上の非占有状態に適用される。つまり, スピン軌道相互作用を介して占有状態と非占有状態間に混成が生じることにより結晶磁気異方性が発現する。さらに, ℓ_z , ℓ_x は軌道角運動量演算子の z , x 成分, $(-1)^{\sigma+\sigma'}$ は $\sigma = \sigma'$ のとき+1, $\sigma \neq \sigma'$ のとき-1 を与える因子であり, 異方性の発現には軌道・スピンの選択則が存在することが分かる。(1)式を用いることによって, 実際の遷移金属の結晶磁気異方性の発現機構を電子論の立場から統一的に議論することが可能となる。

3. Methodology of first-principles calculation

第3章では, 密度汎関数法に基づく物質の電子状態の第一原理計算によって, 遷移金属合金の結晶磁気異方性エネルギーを定量的に評価する方法論について説明した。

本研究では, バンド計算手法として局所スピン密度近似に基づくタイトバインディング線形マフィンティン軌道法を採用した。さらに, 不規則合金の電子状態を計算するための近似手法として, コヒーレントポテンシャル近似を用いた。これらの方法論に基づいて本研究では, 実際の遷移金属合金の結晶磁気異方性エネルギー, および, 磁気モーメントなどの物理量を評価した。

4. Mechanism of magnetocrystalline anisotropy in transition metals alloys

第4章では, $L1_0$ 型 FePt, CoPt, FePd, FeNi 規則合金, $L1_0$ 型 MnAl 規則合金, および, $L2_0$ 型 FeCo 規則合金の結晶磁気異方性エネルギーを(1)式のスピン軌道相互作用に関する二次摂動の表式を用いて分析した結果を示し, 物質固有の結晶磁気異方性の発現機構に関する議論を行った。

$L1_0$ 型 FePt, CoPt, FePd, FeNi 規則合金では, 特に, FePt と CoPt の結晶磁気異方性エネルギーが FePd と FeNi に比べて大きくなる。(1)式を用いて結晶磁気異方性エネルギーの各原子からの寄与について詳細に分析すると, Pt 原子からの寄与が他の原子からの寄与よりも著しく大きくなることが分かった。これは Pt 原子の d 軌道のスピン軌道結合定数 ξ の大きさが 544 meV であり, Fe, Co, Ni, Pd 原子の 54, 71, 90, 189meV と比較して格段に大きいためである。

$L1_0$ 型 MnAl 規則合金では, Mn 原子がその結晶磁気異方性エネルギーを担う。そこで, Mn 原子由来の結晶磁気異方性エネルギーについて各軌道・スピン成分別の寄与を定量的に分析した結果, 特に(1)式における選択則を満たす, (i) 少数スピン d_{xy} 軌道の占有状態—少数スピン $d_{x^2-y^2}$ 軌道の非占有状態, (ii) 多数スピン d_{yz} 軌道の占有状態—少数スピン $d_{3z^2-r^2}$ 軌道の非占有状態, (iii) 多数スピン $d_{3z^2-r^2}$ 軌道の占有状態—少数スピン d_{yz} 軌道の非占有状態, の各状態間のスピン軌道相互作用による仮想遷移の寄与が結晶磁気異方性

の発現に対して支配的となることが分かった。図 1 に示す Mn サイトの d 軌道の各成分の局所状態密度に着目すると、(i)-(iii)の仮想遷移が起こりやすい電子構造となっており、MnAl では選択則を考慮した上で結晶磁気異方性の発現に有利であることが理解される。

$L2_0$ 型 FeCo 規則合金では、結晶の a 軸と c 軸の格子定数の比 c/a が 1.25 のとき、少数スピ状態の Γ 点近傍において、図 2 に示す通り、フェルミ準位を介し 2 本のバンドが接近することにより大きな結晶磁気異方性が生じることが分かった。なお、これら2本のバンドはそれぞれ d_{xy} 軌道、および、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道を主成分としており、

(1)式の選択則を満たしていることを確認した。

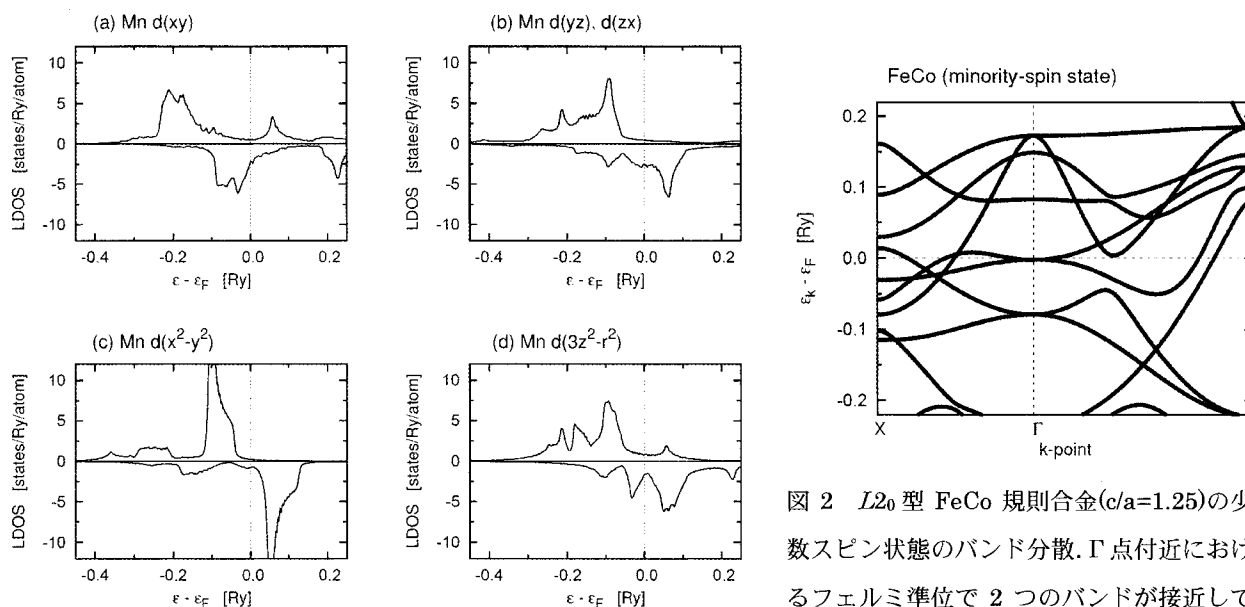


図 2 $L2_0$ 型 FeCo 規則合金($c/a=1.25$)の少数スピ状態のバンド分散. Γ 点付近におけるフェルミ準位で 2 つのバンドが接近している。

図 1 Mn サイトの d 軌道の局所状態密度. 符号の正・負は便宜的に多数・少数スピ状態を表す。

5. Magnetocrystalline anisotropy in $L1_0$ -type ordered and disordered alloys

第 5 章では、 $L1_0$ 型 FePt, CoPt, FePd, FeNi, MnAl 規則-不規則合金の結晶磁気異方性エネルギーの計算を行った。特に、合金の規則度をはじめ、格子の歪みや合金の組成揺らぎなどの結晶の乱れが磁気異方性に与える影響について議論した。

$L1_0$ 型 FePt, CoPt, FePd, FeNi, MnAl における結晶磁気異方性エネルギー ΔE の規則度 S 依存性を図 3 に示す。この結果から、 $L1_0$ 型合金の結晶磁気異方性は規則度に対して単調に振る舞い、 S の低下に伴って ΔE が急激に減少することが分かる。他にも、FePt において、格子の歪みや組成揺らぎが結晶磁気異方性に及ぼす影響について調べた結果、結晶磁気異方性エネルギーはこれらの乱れの要因にも依存するものの、規則度の低下ほど大きな影響はないことが分かった。よって、 $L1_0$ 型合金では結晶の規則度が磁気異方性を支配する最も重要な因子となる。

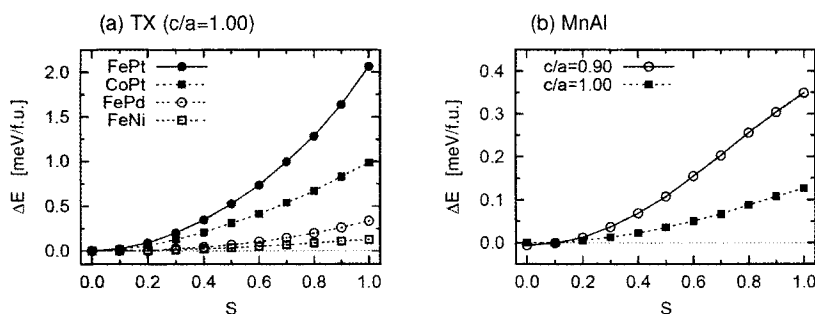


図3 (a) $L1_0$ 型 FePt, CoPt, FePd, FeNi 合金($c/a=1.00$), (b) $L1_0$ 型 MnAl 合金($c/a=0.9, 1.0$)の結晶磁気異方性エネルギー ΔE の規則度 S 依存性の計算結果.

6. Verification of giant magnetocrystalline anisotropy in tetragonal Fe-Co alloys

第6章では, 新規ハード磁性材料として期待されている正方晶 Fe-Co 合金の結晶磁気異方性について検討し, コヒーレントポテンシャル近似(CPA), および, CPA よりも粗い近似である仮想結晶近似(VCA)を用いて得られる計算結果の違い, および, 電子の散乱が結晶磁気異方性に与える影響について議論した.

不規則合金を扱う近似手法として CPA, および, VCA を用いて計算した $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ の結晶磁気異方性エネルギー ΔE を図4に示す. ただし, 図4(a)は軸比 c/a を 1.25 に固定して Co 濃度 x を変化させた場合, 図4(b)は x を 0.5 に固定して c/a を変化させた場合の計算結果である. また, 規則度は 0 としている. 二つの近似手法を用いて得られた結果を比較すると, $x=0.5$, $c/a=1.25$ 付近において ΔE が最大となっており, 両者の振る舞いは一致している. しかし, ΔE の絶対値の比較においては CPA による結果は VCA による結果の半分程度となっており, VCA では近似の粗さのために正方晶 Fe-Co 合金の結晶磁気異方性エネルギーを過大評価する可能性が示唆される. さらに, CPA, および, VCA を用いて評価した ΔE の大きさに差異が生じるのは, Fe-Co 合金では不規則性による電子の散乱の影響が比較的大きいためであることが推察された. つまり, 不規則合金の結晶磁気異方性エネルギーを評価する場合は, 電子の有限の寿命の効果を取り込まれる CPA を適用することが重要であることが明らかとなった.

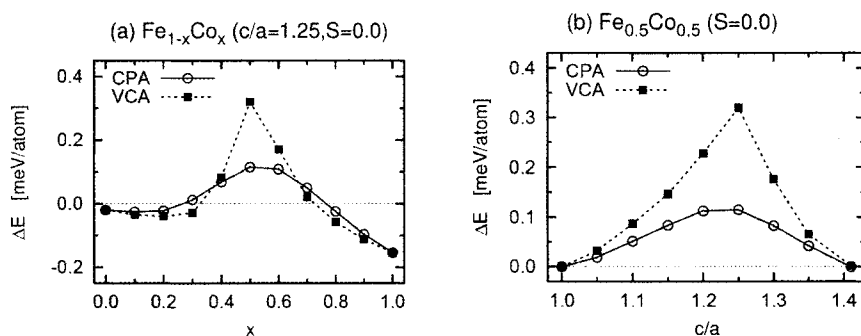


図4 CPA, および, VCA を用いて計算した正方晶 Fe-Co 合金の結晶磁気異方性エネルギー ΔE の比較. (a) $c/a=1.25$ の場合の x 依存性, (b) $x=0.5$ の場合の c/a 依存性.

7. Summary

第7章では, 本論文を総括した. 本研究での成果として, 近似計算によって遷移金属合金の結晶磁気異方性の詳細な発現機構にまで踏み込んだ議論を展開した点, および, 合金の不規則性が結晶磁気異方性に多大な影響を与えることを具体的に明らかにした点が特に重要である. 電子論の立場から遷移金属合金の結晶磁気異方性の統一的な知見となり得る結果を提示できたことは, 今後の物質の理論設計, 特に希少元素代替材料の開発に向けた研究に大いに貢献する成果である.

論文審査結果の要旨

近年の希少元素価格の高騰を背景に、希土類元素や貴金属元素を含まない新しい磁石材料の創出が切望されている。例えば $L1_0$ 型の結晶構造を有する FePt, CoPt, FePd などの遷移金属合金は代表的高磁気異方性材料であるが、Pt や Pd は典型的な希少金属である。よって、その代替材料の開発が元素戦略の点から強く要請されており、希少元素を含まない正方晶 Fe-Co 合金や $L1_0$ 型 MnAl 合金が注目されている。一方、物性物理の分野では、遷移金属の結晶磁気異方性を統一的に説明できる理論は未だ確立されておらず、その発現機構が十分に理解されているとは言い難い。この現状は、将来的に既存材料のさらなる性能向上のための指針や希少元素フリーを実現する新規材料を開発するための設計指針が立てられないという問題を引き起こす恐れがある。そこで、本研究では遷移金属合金の結晶磁気異方性を電子論の立場から統一的に説明できる理論の枠組みと実際の定量評価手法を確立し、その発現機構や結晶の乱れの影響を明らかにすることを目的とする。

本研究では、局所スピン密度近似に基づく強結合線形マフィンティン軌道法にコヒーレントポテンシャル近似を組み合わせることで、合金の結晶磁気異方性の第一原理計算を行う方法を開発した。また、スピン軌道相互作用に関する二次摂動に基づいて遷移金属の結晶磁気異方性を記述する近似式を導出し、その発現機構を解明するための枠組みを確立した。これらの道具を用いて、FePt, CoPt, FePd などの既存材料、および、希少元素フリーを実現する材料として期待されている Fe-Co 合金や MnAl 合金の結晶磁気異方性の機構の解明と結晶の乱れの影響の検証に取り組んだ。

初めに、遷移金属合金の結晶磁気異方性の機構を明らかにするために、摂動論に基づく近似式から結晶磁気異方性エネルギーの分析を行った。すると、FePt や CoPt では Pt 原子の大きなスピン軌道相互作用によって結晶磁気異方性が発現しているのに対し、Fe-Co や MnAl ではスピン軌道相互作用の大きな元素を含まなくとも結晶磁気異方性が発現するために有利な電子構造を有していることが明らかとなった。特に、少数スピン状態のフェルミ準位の上下に d_{xy} 軌道と $d_{x^2-y^2}$ 軌道の状態が存在し、これらの状態がスピン軌道相互作用を介して混成することによって大きな結晶磁気異方性が発現していることが確認された。次に、実際の材料における結晶の乱れが結晶磁気異方性に与える影響の検証を行った。その結果、結晶の規則度が磁気異方性を支配する最も重要な因子であることが明らかとなった。また、遷移金属合金の結晶磁気異方性エネルギーの定量性を議論する上で、不規則性による電子の散乱の影響が計算結果に大きく影響することが分かった。

本研究での成果として、近似計算によって遷移金属合金の結晶磁気異方性の詳細な発現機構にまで踏み込んだ議論を展開した点、および、合金の不規則性が結晶磁気異方性に多大な影響を与えることを具体的に明らかにした点が特に重要である。遷移金属合金の結晶磁気異方性の統一的な知見となり得る結果を提示できたことは、今後の物質の理論設計、特に希少元素代替材料の開発に向けた研究に大いに貢献する成果である。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。